

광화학 합성에 의한 TiO₂ 나노입자 형성(III)

Formation of TiO₂ Nanoparticle by Photochemical Synthesis(III)

정재훈*, 문정오*, 문병기***, 손세모**, 정수태*

(Jae-Hoon Jeong*, Jeong-Oh Moon*, Byung-Kee Moon***, Se-Mo Son**, Su-Tae Chung*)

Abstract

Nanoparticles of titanium dioxide(TiO₂) were prepared by photochemical synthesis. Surface structure, morphology and particle size of TiO₂ thin films were investigated by UV-VIS spectrophotometer, scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM). All process was prepared at room temperature. The absorption peak of the films was showed at 360nm and TiO₂ nanoparticle size was observed at about 20~30nm. Electron diffraction ring patterns of TiO₂ nanoparticles and crystallographic spacing were observed by TEM. As a result, crystallographic spacing was about 3.6Å in HR-TEM micrographs

Key Words : Titanium dioxide, Nanoparticle, SEM, TEM

1. 서론¹⁾

Titanium dioxide(TiO₂)는 CVD, sol-gel법 등을 통해 쉽게 제조할 수 있어 광촉매 및 빛 에너지 변환을 위해 기대할 수 있는 재료로 널리 인식되어져 왔다[1]. 최근 몇 년 동안 TiO₂ nanoparticle에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 유리나 타일에 TiO₂ 입자를 코팅하여 자외선을 조사하면 self-cleaning과 항균, 탈취 기능을 얻는데 적용할 수 있다[2-3]. 또한 태양광의 자외선이 대략 1mW/cm²정도인 것을 생각할 때 특별한 UV light 장치 없이도 쉽게 적용이 가능하다는 이점이 있다.

TiO₂ 반도체의 결정구조는 rutile(tetragonal), anatase(tetragonal), 그리고 brookite(orthorhombic)가 있으며, 이중 rutile이 가장 안정한 상이

지만 anatase가 더 좋은 광촉매 효율을 보인다고 알려져 있다. 이것은 anatase의 밴드갭이 3.23eV이며 3.02eV인 rutile의 경우보다 약간 더 높지만, rutile표면에서는 빛의 조사에 의하여 발생한 전자와 정공의 재결합이 빠르게 일어나고, 표면에 달라붙은 반응물과 hydroxyl radical의 양이 anatase 쪽에서 더 많기 때문인 것으로 보고 되었다[4].

본 연구에서 기존의 sol-gel방식과 달리 제 3의 물질인 산을 증식 시킬수 있는 Bis - (4,4'-p-toluensulfonylacidic-isopropylidene)-cyclohexadiol (BTSPC)와 광개시제(UVI 6990)의 성분을 합성하여 적절히 혼합한 후에 광(white light)을 이용하여 저온 또는 실온에서 TiO₂ nanoparticle의 결정성 입자를 형성했으며 입자의 크기 및 결정성은 scanning electron microscopy, transmission electron microscopy을 통해 확인하였다. 또한 제조공정 상에서 열처리를 하지 않음으로써 공정시간을 단축할 수 있다.

* : 부경대학교 공과대학 전자공학과
(부산광역시 남구 대연3동 599-1
TEL: 051-620-6451

E-mail : chungst@mail.pknu.ac.kr)

** : 부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

***: 부경대학교 자연과학대학 물리학과

2. 실험

Dry sol-gel법에 의한 nanopatical의 TiO₂ 박막을 만들기 위해 먼저 산을 증식시킬 수 있는 산증식제 Bis-(4,4'-p-toluensulfonylacidic-isopropylidene) - cyclohexadiol(BTSPC)를 합성하였다[5]. 그리고 toluene 또는 epoxy(UVR 6100)에 BTSPC를 충분히 혼합한 후 용매제인 toluene 또는 epoxy의 양을 기준으로 TiO₂에 대한 0, 20, 30, 50, 60, 80%의 sol 시료를 만들고 광개시제인 UVI 6990(Union Carbide)를 첨가한 후 충분히 혼합하였다. 여기서 TiO₂ 0, 20, 30, 50, 60, 80%라는 것은 순수 TiO₂ 양을 말하는 것이 아니라 용매 양에 대한 Titanium(IV) isopropoxide Ti[OCH(CH₃)₂]₄의 wt%를 말한다.

TiO₂ sol 시료를 만들어 박막을 형성하기 위하여 일반적인 스핀 코팅과정을 통해 준비되었다. Ti[OCH(CH₃)₂]₄첨가시 일어나는 가수분해를 방지하기 위해 밀폐된 Glover box(75×45×40cm)내에서 이루어졌으며 반응기내의 산소를 제거하기 위해 Aspirator(A-3S)를 사용하였고 반응기내에 N₂ gas를 주입하였다. 이런 과정을 통해 TiO₂ sol 시료를 만들었다. 막의 형성은 spin coater을 사용하였고 spin rate는 2000rpm, spin time은 40sec, ITO(indium tin oxide)glass에 뿌린 sol의 양은 약 0.5ml로 하였다. 매번 코팅 후 XENON LAMP를 사용해 5분 정도 쬐어 주었으며 상온에서 보관하였다. 만들어진 TiO₂ sol 시료는 UV/VIS, SEM 측정하기 위해 Pyrex glass(30×20×1mm)에 spin coating을 하였다. 그리고 TEM을 측정하기 위해 만들어진 TiO₂ sol 시료에 증류수와 초산에틸을 사용하여 혼합한 후 필터를 사용해 TEM 측정용 시료를 만들었다. 박막의 두께는 Surface Profiler(Tencor, AS-500)로 측정하고, 흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 UV-VIS Spectrophotometer(HITACHI, U-2001)를 사용하였다. 그리고 박막의 표면을 관찰하기 위해 주사전자현미경(HITACHI, S-2400)을 사용하였으며, TiO₂ 박막의 미세구조 및 결정구조 방위관계를 관찰하기 위해 투과전자현미경(JEOL, JEM-2010)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 박막의 두께, 투과율, 그리고 흡수도

먼저 박막의 두께를 일정하게 하기 위해 여러번의 실험을 통해 박막의 두께를 고정시켰다. 그림 1은 회전속도에 따른 박막의 두께를 나타낸 것이다.

spin coating 시 여러 조건 중 용매로는 toluene을 사용했으며 회전속도는 2000rpm, spin time은 40sec 그리고 coating시 sol의 양은 약 0.5ml로 한 결과 약 2500Å의 균일한 막의 두께를 유지할 수 있었다.

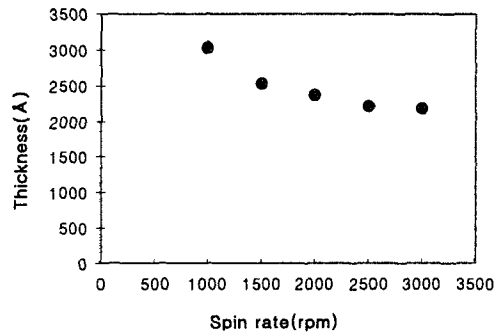


Fig. 1. Film thickness vs. speed of revolution

그림 2는 TiO₂ 박막의 흡수 스펙트럼을 측정된 결과이다. 용매제인 에폭시에 새로운 방식으로 만들어진 TiO₂ sol을 첨가하여 white light을 5분 정도 조사한 후 경화된 박막을 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 통해 측정하였다. 그 결과 360nm의 파장에서 흡수피크가 나타났으며[6] TiO₂ sol 시료의 농도에 따라 흡수파장이 장파장으로 이동함을 알 수 있었다.

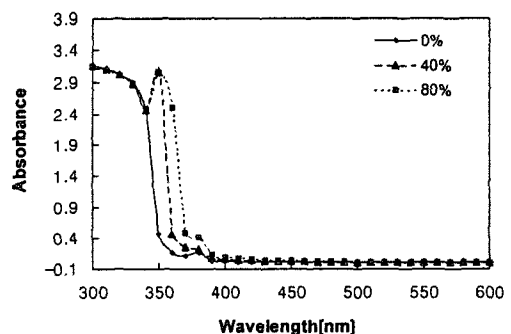


Fig. 2. Absorption spectrum of thin films vs. amount of TiO₂

그림 3은 TiO₂ 박막의 투과율을 측정된 것이다. TiO₂의 농도가 증가함에 따라 투과율이 낮아지며 360nm이하의 단파장에서는 거의 투과가 되지 않음을 알 수 있었다. 따라서 가시광선영역에서는 투과율이 높고 자외선영역으로 갈수록 투과율이 낮아짐을 알 수 있었다.

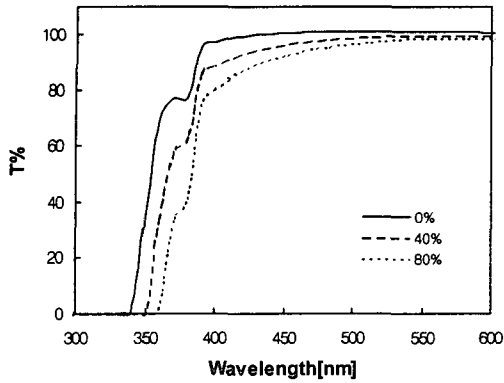
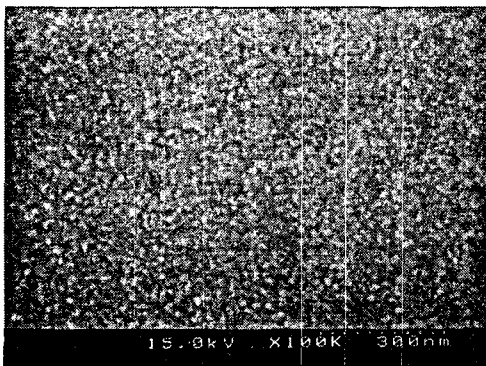


Fig. 3. Transmittance of thin films vs. amount of TiO₂

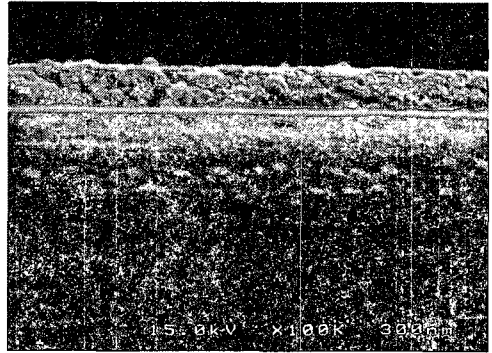
3.2 TiO₂ 박막의 SEM 및 TEM 분석

White light에 의해 상온에서 제작된 TiO₂ 박막을 SEM(주사전자현미경)을 통해 입자구조와 분포를 보았으며 그리고 입자의 크기 및 결정성을 확인하기 위해 TEM(투과전자현미경)을 관찰하였다.

그림4(a)는 상온에서 제작된 TiO₂ 박막의 표면구조를 SEM을 통해 관찰하였는데 입자의 크기는 약 10~20nm정도이며 입자의 분포도 균일함을 알 수 있다. 그림 4(b) 상온에서 제작된 TiO₂ 박막을 300°C에서 1시간 열처리한 시료의 단면도이다. 박막의 두께는 앞에서 spin coating 한 두께 보다 작은 170nm정도이고 입자의 크기는 열처리 전 입자보다 30~40nm정도 커졌음을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of TiO₂ thin films (a)non-annealed (b)annealing-temperature of 300°C(cross-section)

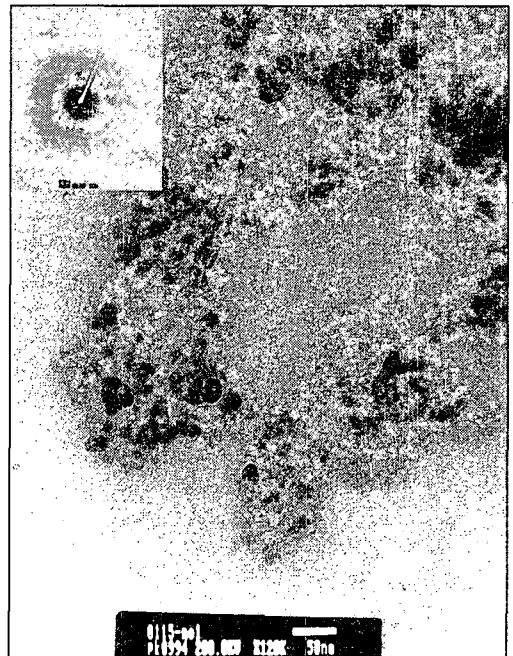


Fig. 5. TEM photograph of TiO₂ nanocrystal formed by light and Electron diffraction ring patterns of TiO₂ nanoparticle

그림 5는 상온에서 제작한 TiO₂ 입자를 용액상으로 추출하여 TEM으로 확인한 것이다. 입자의 크기는 약 20~40nm정도이며 여러 크기의 입자들이 서로 뭉쳐져 있음을 알 수 있다. 왼쪽 상단 부

분의 image는 TiO_2 입자의 Electron diffraction ring patterns이며 그 결과 입자의 결정성을 가지고 있음을 알 수 있었다[7].

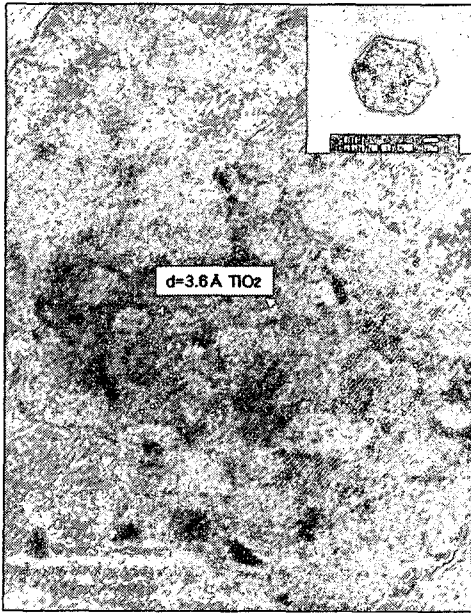


Fig. 6. Crystallographic spacing of high-resolution TEM image

그림 6은 TiO_2 입자의 격자간격을 high-resolution TEM image로 확인하였다. 오른쪽 상단 부분에 있는 입자를 확대하여 TiO_2 입자의 격자간격을 확인하였다. 그 결과 약 3.6Å의 격자간격을 가지고 있었다[8].

4. 결론

본 연구에서는 새로운 방식의 광화학 합성에 의해 저온에서의 TiO_2 나노입자의 형성과 입자의 크기를 확인하였다. 종래의 방식과 달리 light에 의한 저온에서 TiO_2 입자의 생성으로 박막화 하였다. UV-VIS를 측정한 결과 360nm에서 흡수피크가 나타나고 자외선 영역에서 투과율이 낮아졌다. 광에 의해 제작된 TiO_2 sol을 박막화하여 SEM을 관찰한 결과 입자의 분포가 균일하며 입자의 크기도 약 20~30nm 정도였다. 입자의 크기 및 결정성을 확인하기 위해 TEM을 측정하였다. TEM image에서 나타난 TiO_2 입자는 약 20~40nm로 입자들이 뭉쳐 있었으며 Electron diffraction ring patterns의 결과 입자의 결정성이 나타났다. 그리고 TiO_2 의 격자간격이 약 3.6Å임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] A. Fujishima and K. Honda, Nature 238, 1972
- [2] Jing Zhang, Bo-jie Wang, Xin Ju, Tao Liu, Tian-dou Hu, polymer, 42, pp.3697-3702, 2001
- [3] Zhongsheng Wang, Tanyi Huang, Chunhui Huang, Jie Zheng, Humin Cheng, Shujian Tian, Synthetic Metals, 114, pp.201-207, 2000
- [4] 김범준, 변동진, 이증기, 박달근, "Spin-coating 법에 의한 TiO_2 의 광촉매 효율", 한국재료학회지 vol. 10, No. 4, pp264-269, 2000
- [5] 정재훈, 조종래, 손세모, 정수태, "Dry sol-gel, 법에 의한 TiO_2 hybrid 박막의 광학특성 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집 vol. 2, No. 1, pp315-318, 2001
- [6] Pierre Bonhote, Eric Gogniat, Michael Gratzel, Thin Solid Films, 350, pp.269-275, 1999
- [7] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, J. Mater Sci. Lett. vol. 19, p.1015, 2000
- [8] P. Francisco, R. Mastelaro, A. P. Nascente, O. Florentino, J. Phys. Chem. B, vol. 105, pp10515-10522, 2001